

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-205153

(43)Date of publication of application : 17.08.1989

(51)Int.Cl.

G03C 1/68

C08F 2/50

G03C 5/16

(21)Application number : 63-029581

(71)Applicant : TOYOBO CO LTD

(22)Date of filing : 10.02.1988

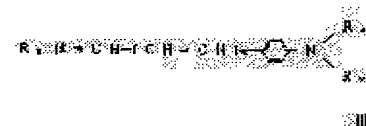
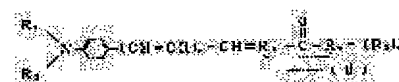
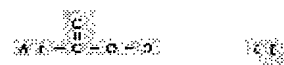
(72)Inventor : IMAHASHI SATOSHI  
SAITO ATSUSHI

## (54) PHOTOPOLYMERIZABLE COMPOSITION

## (57)Abstract:

PURPOSE: To improve sensitivity for visible rays of a photopolymerizable compsn. by incorporating a specified ethylenic unsatd. compd., an org. peroxide, and a p-aminophenyl unsatd. ketone compd. into the photopolymerizable compsn.

CONSTITUTION: At least one kind of ethylenic unsatd. compd. which is gaseous at room temperature, an org. peroxide contg. a group expressed by formula I, and a p-aminophenyl unsatd. ketone compd. expressed by the formula II, are incorporated into a photopolymerizable compsn. In formula I and II, Ar is an unsubstituted phenyl or a 1W4C alkyl group, etc.; each R1 and R2 is H or 1W5C alkyl group; R3 is a methyldine group or a 1W5C alkylene-ylidine group capable of forming a ring together with a carbonyl group by bonding with R4; R4 is C atom. or (un)substituted phenyl group, or a group which forms indanone or tetralone residue together with R3 and a carbonyl group; R5 is the formula III (wherein each R6 and R7 is H or 1W5C alkyl group). Thus, a photopolymerizable compsn. having high sensitivity for visible rays permitting the use of a low energy exposing light source is obtd.



## ⑫ 公開特許公報(A) 平1-205153

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>G 03 C 1/68  
C 08 F 2/50  
G 03 C 5/16

識別記号

3 3 1  
MDN  
3 0 5

庁内整理番号

7267-2H  
2102-4J

④ 公開 平成1年(1989)8月17日

7267-2H 審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

④ 発明の名称 光重合性組成物

② 特 願 昭63-29581

② 出 願 昭63(1988)2月10日

⑦ 発 明 者 今 橋 聡 滋賀県大津市堅田2丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合  
研究所内⑦ 発 明 者 斉 藤 厚 滋賀県大津市堅田2丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合  
研究所内

⑦ 出 願 人 東洋紡績株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

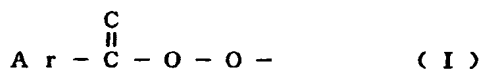
明 細 書

## 1. 発明の名称

光重合性組成物

## 2. 特許請求の範囲

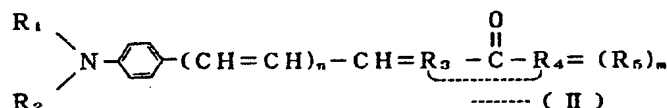
- (a) 少なくとも一種の常温で非ガス状のエチレン性不飽和化合物、
- (b) 下記一般式(I)で示される基を含有する有機過酸化物および
- (c) 下記一般式(II)で示されるp-アミノフェニル不飽和ケトン化合物を含有することを特徴とする光重合性組成物。



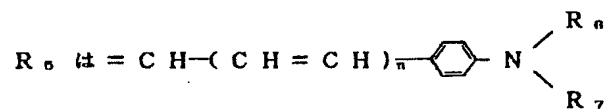
(式中Arはフェニル基または炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のアルコキシ基、フェニル基、アミノ基、カルボニル基、ハロゲン原子のうち一種以上で置換されたフェニル基を示す。)

(C) 下記一般式(II)で示されるp-アミノフェニル不飽和ケトン化合物を含有することを特

徴とする光重合性組成物。



式中m、nはそれぞれ0または1であり、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は水素原子または炭素原子数1~5のアルキル基、R<sub>3</sub>はメチリジン基またはR<sub>4</sub>と結合してカルボニル基とともに環を形成することができる炭素原子数1~5のアルキレン-イリジン基、R<sub>4</sub>は炭素原子、置換または非置換フェニル基、もしくはR<sub>3</sub>とカルボニル基とともにインダノンまたはテトラロンを形成する基、



(但しR<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>は水素原子または炭素原子数1~5のアルキル基を示す)である。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は可視光の領域にまで感度を有する新規な光重合性組成物に関する。

(従来技術)

光重合性組成物は多数の用途に広く利用されており、例えば印刷、複写、レジスト形成その他に商業的に利用されている。

これらの組成物は一般にエチレン性不飽和化合物またはその他のタイプの重合性化合物、光開始剤または光開始剤系そして好ましくは溶媒可溶性または水性またはアルカリ可溶性有機重合体結合剤化合物を含有している。ところが、これらの多くの既知の有用な光重合性組成物は、使用されている開始剤がスペクトルの紫外部領域以外では活性化されないものが多いため、その応用範囲が限定されているのが現状である。

また光源として紫外線ではなく可視光線を用いたり、アルゴンイオンレーザーなどの可視部領域に大きな発振強度を有するレーザーで走査露光することが画像形成技術として要求されている。その

ために可視光線に対して高い感度を有する光重合性材料が要望され、可視光に対して高感度な光開始剤が必要である。

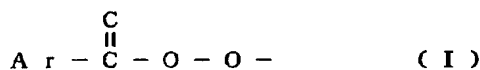
特開昭54-155292号公報にはヘキサアリールビスイミダゾールを含む系、特開昭58-15503号公報には活性ハロゲン化合物と3-ケト置換クマリン化合物の系、特開昭56-4604号公報には3-ケト置換クマリンとN-フェニルグリシンの系、特開昭61-97650号公報には3-置換クマリンとキナゾリノン誘導体との組合せ、特開昭61-123603号公報にはヘキサアリールビスイミダゾールと3-ケト置換クマリンとの組合せの光開始剤系が開示されている。

(発明が解決しようとする課題)

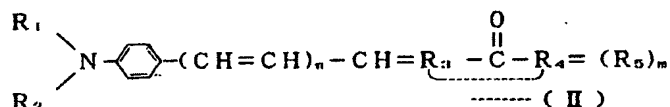
しかしながら前記の光開始剤系では感度が不十分であり、より低出力のレーザーで高速度で走査露光するためには、さらに高感度な光開始剤を見出すことが必要である。

(課題を解決するための手段)

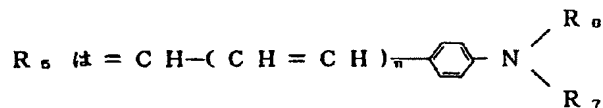
本発明者は以上の問題点を解決すべく、つまり、光重合性組成物の可視光に対する感度を向上させる目的で、光開始剤系について鋭意、研究、努力した結果、遂に本発明を完成するに至った。すなわち本発明は(a)少なくとも一種の常温で非ガス状のエチレン性不飽和化合物、(b)下記一般式(I)で示される基を含有する有機過酸化物および(c)下記一般式(II)で示されるp-アミノフェニル不飽和ケトン化合物を含有することを特徴とする光重合性組成物。



(式中Arは非置換フェニルまたは炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のアルコキシ基、フェニル基、アミノ基、カルボニル基、ハロゲン原子のいずれかで置換されたフェニル基を示す。)



式中m、nはそれぞれ0または1であり、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は水素原子または炭素原子数1~5のアルキル基、R<sub>3</sub>はメチリジン基またはR<sub>4</sub>と結合してカルボニル基とともに環を形成することができる炭素原子数1~5のアルキレンーイリジン基、R<sub>4</sub>は炭素原子、置換または非置換フェニル基、もしくはR<sub>3</sub>とカルボニル基とともにインダノンまたはテトラロンを形成する基、



(但しR<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>は水素原子または炭素原子数1~5のアルキル基を示す)である。

本発明において使用されるエチレン性不飽和化合物は、遊離ラジカルで開始される連鎖成長付加反応に適した単量体であり、例えば、ペンタエリスリットリアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジ

アクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレートなどが上げられる。

第2の成分(b)は前記一般式(I)で表わされる基を含有する有機過酸化物であり、特開昭59-189340号公報および特開昭60-76503号公報に開示されている。具体的にはベンゾイルパーオキシド、ジ(t-ブチルペルオキシ)イソフタレート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルペルオキシ)ヘキサノン、t-ブチルパーオキシベンゾエート、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(t-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、3,3',4,4'-テトラ(t-ブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ(t-ブチルアミルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ(t-オクチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノンなどがある。

且有機重合体結合剤を存在させてもよい。重合体結合剤タイプとしては(i)テレフタル酸、イソフタル酸、セバシン酸、アジピン酸およびヘキサヒドロテレフタル酸に基づくコポリエステル、(ii)ポリアミド、(iii)ビニリデンクロリド共重合体、(iv)エチレン/ビニルアセテート共重合体、(v)セルロースエーテル、(vi)ポリエチレン、(vii)合性ゴム、(viii)セルロースエステル、(ix)ポリビニルアセテート/アクリレートおよびポリビニルアセテート/メタクリレート共重合体を含むポリビニルエステル、(x)ポリアクリレートおよびポリ $\alpha$ -アルキルアクリレートエステル例えばポリメチルメタクリレートおよびポリエチルメタクリレート、(xi)4,000~4,000,000の重量平均分子量を有する高分子量エチレンオキシド重合体(ポリエチレングリコール)、(xii)ポリ塩化ビニルおよびその共重合体、(xiii)ポリビニルアセタール、(xiv)ポリホルムアルデヒド、(xv)ポリウレタン、(xvi)ポリカーボネートおよび(xvii)ポリスチレンがあげられる。

第3の成分(c)は前記一般式(II)で表わされるp-アミノフェニル不飽和ケトン化合物であり、具体的には2,5-ビス(4'-ジエチルアミノベンジリデン)シクロペンタノン、2,5-ビス(4'-ジメチルアミノベンジリデン)シクロペンタノン、2,6-ビス(4'-ジエチルアミノベンジリデン)シクロヘキサノン、2,6-ビス(4'-ジメチルアミノベンジリデン)シクロヘキサノン、2,5-ビス(4'-ジメチルアミノシンナミリデン)シクロペンタノン、2,6-ビス(4'-ジメチルアミノシンナミリデン)シクロヘキサノン、1,3-ビス(4'-ジメチルアミノベンジリデン)アセトン、2-(4'-ジエチルアミノベンジリデン)-1-インダノン、2-(9'-ジュロリリデン)-1-インダノン、2-(4'-ジエチルアミノベンジリデン)-1-テトラロン、4'-ジエチルアミノ-2'-メチルベンジリデン-アセトフェノンなどが挙げられる。

本発明組成物中には好ましくは熱可塑性高分子

本発明の特に好ましい態様においては、未露光重合性コーティングが例えばアルカリ性溶液である上として水性の溶液には可溶性であるが、活性線放射に露光後は比較的それに不溶性となるように、光重合性結合剤を選ぶ。典型的にはこれらの要求を満足させる重合体はカルボキシル化重合体例えば遊離カルボン酸基含有ビニル付加重合体である。好ましい結合剤としてはイソブタノール混合物で部分エステル化された酸価約190、重量平均分子量約10,000のステレン/マレイン酸無水物(1:1)の共重合体、およびステレン/マレイン酸無水物の共重合体とエチルアクリレート/メチルメタクリレート/アクリル酸のターポリマーとの組み合わせがあげられる。その他の好ましい結合剤群としては、ポリアクリレートエステルおよびポリ $\alpha$ -アルキルアクリレートエステル特にポリメチルメタクリレートがあげられる。

その他の不活性添加剤例えば非重合性可塑剤、染料、顔料および充填剤は当業者には既知である。

これら添加剤は一般に少量で存在せしめられ、そしてこれは光重合性層の露光を阻害させるものであるべきではない。

本発明の光重合性組成物の好ましい比率を成分(a)であるエチレン性不飽和化合物100重量部に対する重量部で表わすと、成分(b)である有機過酸化物は0.01~100重量部、特に好ましくは0.1~50重量部、成分(c)であるp-アミノフェニル不飽和ケトン化合物は0.01~100重量部、特に好ましくは0.1~50重量部、結合剤は0~1000重量部、特に好ましくは0~500重量部である。

本発明光重合性組成物は広範囲な種類の基材上にコーティングすることができる。前記基材とはすべての天然または合成支持体、好ましくは可撓性または剛性のフィルムまたはシートの形で存在しうるものを意味している。例えば基材は金属シートまたは箔、合成有機樹脂のシートまたはフィルム、セルロース紙、ファイバーボードその他またはこれらの物質の2種またはそれ以上のものの

複合体でありうる。特定の基材としてはアルミナ、プラスチックアルミニウム、アノード処理アルミニウム、アルミプラスチック、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム例えば樹脂下引きポリエチレンテレフタレートフィルム、静電放電処理ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリビニルアルコールコーティングした紙、交叉結合ポリエステルコーティング紙、ナイロン、ガラス、セルロースアセテートフィルムその他があげられる。

特定の基材は一般に関連する適用目的により決定される。例えば印刷回路が製造される場合には、基材はファイバーボード上に銅コーティングしたプレートでありうる。平版印刷プレートの製造においては、基材はアノード処理アルミニウムである。

好ましくは光重合性組成物の層は0.0001インチ(0.00025cm)~約0.01インチ(0.025cm)の範囲の厚さを有しており、そして光重合性層に活性な放射を通過しうる薄い可

撓性の重合体フィルム支持体に程度ないし中等度接着性をもって接着されている。それに保護カバー層またはカバーシートを接着させることができる。このシートはフィルム支持体と層との間の接着力よりも小さい接着力を層に対して有している。特に好ましい支持体は約0.001インチ

(0.0025cm)~約0.4インチ(1.0cm)の範囲の厚さを有する透明ポリエチレンテレフタレートフィルムである。また、0.0005インチ(0.0013cm)~0.04インチ

(0.10cm)のポリエチレンは好ましいカバーシートであり、ポリビニルアルコールコーティングは好ましいカバー層である。

通常の光源としては405, 436および546nm(Hg)波長に中心を有する狭いかまたは広い光バンドを与える蛍光灯、水銀灯、金属添加ランプおよびアークランプがあげられる。干渉光源はパルス式キセノン、アルゴンイオン、ヘリウム-カドミウム、およびイオン化ネオンレーザーなどである。プリントアウト系に広く使用さ

れている可視光発生陰極線管もまた本発明の組成物に関して有用である。これらは一般に電気エネルギーを光エネルギーに変換させるための手段として紫外または可視光発生性燐光体内部コーティングをそして放射を光感受性ターゲットに導くための手段として光学ファイバーフェイスプレートを含むしている。

#### (作用)

本発明の増感剤すなわち成分(c)は本来、本発明に使用される光開始剤すなわち成分(b)が吸収し得ないかまたは非常に小さな吸光度しか示さない可視光を効率よく吸収し、活性化される。その状態で本発明の増感剤は本発明で使用される光開始剤に作用し、結果的に活性なラジカルを発生させ、そのラジカルが組成物中のエチレン性不飽和化合物を攻撃して、重合を起こすものと思われる。

#### (実施例)

以下実施例により本発明を具体的に説明するがここに部および%は重量基準ある。

## 実施例1～7、比較例1～4

下引き刷を有する100 $\mu$ 厚さの透明なポリエチレンテレフタレートフィルム上に下記組成の感光層塗工液を塗布し、熱風乾燥機にて90℃、1分間乾燥し、厚さ3 $\mu$ の塗膜を得た。次いでその上に7%ポリビニルアルコール（完全ケン化、重合度500）の水溶液を塗布し熱風乾燥機で100℃1分間乾燥して1 $\mu$ のオーバーコート層を設けて、感度テスト片を得た。

## （感光層塗工液組成）

|                 |     |
|-----------------|-----|
| ポリ（メタクリル酸メチル／   |     |
| メタクリル酸）         | 52部 |
| 70／30モル比        |     |
| テトラエチレングリコール    |     |
| ジアクリレート         | 40  |
| 有機過酸化物（成分b）     | 5   |
| p-アミノフェニル不飽和ケトン |     |
| （成分c）           | 3   |
| メタノール           | 200 |
| 酢酸エチル           | 80  |

表 1

| 実施例 | 成分(b)                                    | 成分(c)                             | ステップ |
|-----|--|-----------------------------------|------|
| 1   | 3, 3', 4, 4'-テトラ（t-ブチルペルオキシカルボニル）ベンゾフェノン | 2, 5-ビス（4'-ジエチルアミノベンジリデン）シクロペンタノン | 13   |
| 2   | 〃  | 2, 5-ビス（4'-ジメチルアミノベンジリデン）シクロペンタノン | 14   |
| 3   | 〃  | 2, 6-ビス（4'-ジメチルアミノベンジリデン）シクロヘキサノン | 13   |
| 4   | 〃  | 2, 5-ビス（4'-ジメチルアミノシナミリデン）シクロペンタノン | 14   |
| 5   | 〃  | 2, 6-ビス（4'-ジメチルアミノシナミリデン）シクロヘキサノン | 12   |
| 6   | 〃  | 4'-ジエチルアミノベンジリデン-2-メチルアセトフェノン     | 12   |
| 7   | ジ（t-ブチルペルオキシ）イソフタレート                     | 2, 5-ビス（4'-ジエチルアミノベンジリデン）シクロペンタノン | 8    |
| 8   | t-ブチルペルオキシベンゾエート                         | 〃                                 | 7    |

## クロロホルム

120部

上記感度テスト片上にネガフィルムとして21 $\sqrt{2}$ ステップタブレット（大日本スクリーン社製グレーフィルムスケール）を重ねて、キセノンランプ（ウシオ電機社製UXL-500D-0）に東芝社製干渉フィルターKL-49と同色ガラスフィルターY-45を組み合わせた光源（490nmA）で15cmの距離から10分間露光した後、30℃0.7%炭酸ナトリウム水溶液に10秒間浸漬し、水洗して未硬化部分を除去し乾燥した後、21 $\sqrt{2}$ ステップタブレットの完全硬化の段数（ステップ）を調べ、それを表1に示す。また比較例を表2に示す。

以下余白

表 2

| 比較例 | 成分(b)  | 成分(c)                          | ステップ |
|-----|--|--------------------------------|------|
| 1   | 3, 3', 4, 4'-テトラ（t-ブチルペルオキシカルボニル）ベンゾフェノン       | なし                             | 0    |
| 2   | ジ（t-ブチルペルオキシ）イソフタレート                           | なし                             | 0    |
| 3   | なし   | 2, 5-ビス（ジエチルアミノベンジリデン）シクロペンタノン | 0    |
| 4   | 2, 2'-(0-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビスイミダゾール | 〃                              | 5    |
| 5   | 2, 4, 6-トリス（トリクロロメチル）-S-トリアジン                  | 〃                              | 5    |

表1、2より明らかなように本発明の実施例1～7は比較例1～4に比べ490nmの光に対して高感度であることが判る。

## （発明の効果）

本発明の光重合性組成物は、可視光に対して高感度を示すため、低いエネルギーの露光光源を使用することができ、また、与えられた時間内に多

数の原版を露光および現像できる。また、露光源を原版より遠ざけることができるため、その光線が平行化され、例えば網点画像形成する場合、垂直の側部を有するシャープな網点を形成することができるなど種々の利点を有している。

特許出願人 東洋紡績株式会社